

Ertelt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(WIGBL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
13. MARZ 1952

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTCHRIFT

Nr. 834 002

KLASSE 32b GRUPPE 650

D'5671 VIb / 32b

Dr. James Franklin Hyde, Corning, N. Y. (V. St. A.)
ist als Erfinder genannt worden

Dow Corning Corporation, Midland, Mich. (V. St. A.)

Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Glas u. dgl.

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 19. September 1950 an
Patentanmeldung bekanntgemacht am 26. Juli 1951

Patenterteilung bekanntgemacht am 14. Februar 1952

Die Priorität der Anmeldung in den V. St. v. Amerika vom 11. Juni 1943 ist in Anspruch genommen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren, um Grundstoffe, d. h. feste oder faserige Gegenstände, wasserabstoßend zu machen.

Obwohl das Verfahren praktisch bei jedem organischen oder anorganischen Material anwendbar ist, wird es aber vorzugsweise nur bei solchen Grundstoffen, die kieselartigen Charakter haben, wie Glas oder verglaste oder emaillierte Gegenstände, Porzellan, Asbest, Quarz, Glimmer u. dgl., angewandt. Es ist bekannt, daß die Oberflächen der genannten Stoffe hydrophil sind und gewöhnlich einen auf der Oberfläche fest adsorbierten Feuchtigkeitfilm besitzen. Dies wirkt oft störend und macht es wünschenswert, diese Oberflächen wasserabstoßend zu machen. Beispielsweise ist es gebräuchlich, Glasfasern mit Ölen, Wachsen od. dgl. während der Herstellung zu behandeln, um die Glasoberfläche der Einwirkung von Feuchtigkeit zu entziehen, um dadurch Verluste an

Zugfestigkeit durch Reibung zu vermeiden. Die eben genannten Stoffe sind unter beschränkten Bedingungen wirksam, können aber von Wasser verdrängt werden, das gegenüber Glas eine größere Affinität besitzt als die genannten Stoffe selbst. Folglich ist die Zugfestigkeit von feuchten Fasern verhältnismäßig gering gegenüber trockenen Fasern. Es erscheint daher angebracht, einen Stoff zu besitzen, der das Glas wasserabstoßend macht, um eine Verringerung der Zugfestigkeit von Glasfasern zu verhindern, wenn diese feucht werden. Ein anderes Beispiel für die verderbliche Wirkung der Feuchtigkeit ist der Verlust des hohen elektrischen Oberflächenwiderstandes bei Glasisolatoren, wenn diese der Luftfeuchtigkeit, Regen od. dgl. ausgesetzt sind. Dies trifft besonders auch zu bei Glasfäden mit ihrer extrem großen Oberfläche pro Volumeinheit. Ein Stoff, der hilft, den hohen elektrischen Oberflächen-

widerstand zu erhalten, ist daher im höchsten Maße erwünscht. Weitere verderbliche Wirkungen durch Feuchtigkeit sind zu gut bekannt, um sie hier näher zu erläutern.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein verbessertes Verfahren, um im allgemeinen nicht wasserabweisende Grundstoffe wasserabstoßend zu machen.

Die Erfindung ist speziell darauf abgestellt, kieselartige Gegenstände nicht benetzbar zu machen, um den hohen elektrischen Oberflächenwiderstand gegenüber Feuchtigkeit zu erhalten.

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens gemäß der Erfindung ist es, Reibung zu verhindern und die Biegefestigkeit zu vergrößern sowie den elektrischen Oberflächenwiderstand von Fasern oder faserigen Textilien aus Glas zu erhalten.

Es wurde gefunden, daß die zu Anfang geschilderten Mängel dadurch abgestellt werden können, wenn diese Grundstoffe mit einer oder mehreren Organosilanzverbindungen behandelt werden, die aus der Klasse der hydrolysierbaren Organosilane, ihrer Hydrolyseprodukte oder ihrer polymerisierten, hydrolysierten Produkte stammen.

Unter hydrolysierbaren Organosilanen sollen Derivate des SiH_4 , die hydrolysierbare Radikale wie Halogen, Aminogruppen, Alkoxy-, Aroxy- und Acyloxyradikale usw. enthalten, verstanden werden, wobei die Restvalenzen des Siliciumatoms durch organische Radikale, die durch Kohlenstoffatome an das Silicium gebunden sind, abgesättigt werden. Beispiele solcher organischen Radikale sind die folgenden:

Aliphatische Radikale, wie Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Amyl, Hexyl, Heptyl bis Octadecyl und höhere; alicyclische Radikale, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl usw.; Aryl- und Alkarylradikale, wie Phenyl, Mono- und Polyalkylphenyle, wie Toly, Xyl, Mesityl, Mono-, Di- und Triäthylphenyle, Mono-, Di- und Tripropylphenyle usw.; Naphthyl, Mono- und Polyalkylnaphthyle, wie Methylnaphthyl, Diäthylnaphthyl, Tripropylnaphthyl usw.; Tetrahydronaphthyl, Anthracyl usw.; Aralkyl, wie Benzyl, Phenyläthyl usw.; Alkenyl, wie Methallyl, Allyl usw. und heterocyclische Radikale. Die obengenannten organischen Radikale können auch, wenn gewünscht, anorganische Substituenten, wie z. B. Halogen usw., enthalten.

Die Hydrolyse der oben beschriebenen Silane führt zu den entsprechenden Hydroxysilanen, d. h. Silanolen, die in gewissen Fällen isoliert werden können. Meistens hingegen kondensieren die Silanole besonders in der Wärme, um Polymere zu bilden, die dann eine oder mehrere $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -Gruppen enthalten. Diese Polymere können dann noch weiterhin durch Behandlung mit Säuren, Alkalien oder Luft zu hohen Polymeren polymerisiert werden. Erfindungsgemäß können die Hydrolyseprodukte und die höheren Polymere eines Gemisches von Organosiloxanen zur Anwendung kommen. Das Hydrolyseprodukt solch einer Mischung ist gewöhnlich ein Copolymeres, das wechselnde Mengen verschieden substituierter Organosilane enthält. Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß alle diese Verbindungen und Mischungen der Organosilane, ihrer Hydrolyseproduk-

te und ihrer polymerisierten Hydrolyseprodukte wertvolle, wasserabstoßende Produkte darstellen. Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung dieser Verbindungen für den angegebenen Zweck der Oberflächenbehandlung von Glas, Porzellan u. dgl.

Diese Organosilanzverbindungen können durch Tauchen oder Spritzen oder anderweitige Aufbringung sowohl in flüssiger Form als auch in Lösung auf die zu behandelnden Gegenstände aufgebracht werden. Die flüssigen Verbindungen können auch verdampft werden, indem man Luft oder Dampf durchbläst, und die zu behandelnden Gegenstände können dadurch überzogen werden, daß sie diesen Dämpfen ausgesetzt werden. Die flüssigen Produkte können auch durch Hitze oder durch Unterdruck verdampft werden und die Dämpfe so in Kontakt mit den zu behandelnden Stoffen gebracht werden.

Ein Überschuß der Organosilanzverbindungen kann, wenn es wünschenswert erscheint, durch Waschen oder Spülen der behandelten Oberfläche mit frischen Lösungsmitteln beseitigt werden. Nach dieser Behandlung verbleibt ein Film, der wahrscheinlich nicht dicker ist als mehrere molekulare Schichten und der sehr fest auf die behandelte Oberfläche adsorbiert ist und diese wasserabstoßend macht.

Die Haftfestigkeit der Organosilanzverbindungen, speziell, wenn diese ein Hydrolyseprodukt oder ein polymerisiertes Hydrolyseprodukt darstellen, wird vergrößert durch Zugabe von Spuren eines Polymerisationskatalysators, vorzugsweise einer Säure oder Alkalis, bevor die zu behandelnden Gegenstände damit in Kontakt gebracht werden. Ist der zu behandelnde Stoff Glas, so ist es vorteilhaft, dieses vorher in einer starken Säure, wie Salzsäure, zu waschen, zu spülen und zu trocknen, bevor es mit den Organosilanzverbindungen in Berührung gebracht wird. Es wurde gefunden, daß die Organosilanzverbindungen ein größeres Haftvermögen auf Glas besitzen, wenn die Glasoberfläche vorher mit Säure behandelt worden ist.

Es wurde weiterhin gefunden, daß die Wirkung der Behandlung und das Haftvermögen des Films gesteigert wird, wenn die behandelten Gegenstände auf Temperaturen erhitzt werden, die unterhalb des Siedepunktes bzw. der Zersetzungstemperatur der Silanzverbindungen liegen. Eine Erhitzungsdauer von etlichen Minuten bis zu einer Stunde genügt. Aus unerklärlichen Gründen wird durch diese Erhitzung der unsichtbare Film nicht beseitigt, im Gegenteil, er scheint in der Stabilität verbessert zu sein. Gleichzeitig werden dadurch auch die wasserabstoßenden Eigenschaften des Films erhöht. Die besten Ergebnisse werden bei der Verwendung von Organosilanzhalogeniden erzielt, die höhere Alkylradikale, vorzugsweise solche, die sieben und mehr Kohlenstoffatome, wie Heptyl, Lauryl, Octadecyl usw., enthalten.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung, ohne daß sie dadurch in ihrer ganzen Tragweite beschränkt wird, näher erläutern.

Beispiel 1

Ein Becherglas wird innen mit einem Tuch, das mit einer Lösung von Isoamyltrichlorsilan in Benzol be-

feuchtet ist, ausgerieben. Das Becherglas ist dann innen nicht benetzbar, und wenn Wasser darin gekocht wird, ist die Wand des Glases mit Dampfblasen bedeckt, die sich ständig neu bilden und hochsteigen. Flüssigkeiten, die in einem solchen Becherglas erhitzt werden, neigen dann nicht mehr zum Stoßen.

Beispiel 2

Eine Glaskapillare wird innen durch Durchfließen einer Benzollösung von Phenyläthylsilan behandelt. Die so behandelte Kapillarröhre wird zusammen mit nicht behandelten Röhren, die den gleichen Innendurchmesser haben, in destilliertes Wasser getaucht. Der Anstieg des Wassers in der behandelten Kapillare beträgt nur drei Viertel der Höhe wie bei den nicht behandelten Kapillaren. Dies zeigt deutlich, daß die Innenfläche der behandelten Glaskapillare wasserabweisend geworden ist, und daß durch die Behandlung die Oberflächenspannung zwischen Wasser und Glas sich geändert hat.

Beispiel 3

Diphenylsiloxan, das in einer Flasche enthalten ist, wird ähnlich wie bei einer Wasserdampfdestillation durch Wasserdampf verdampft. Werden die entweichenden Dämpfe für kurze Zeit in einen Glaskolben geleitet, so wird die innere Oberfläche des Kolbens wasserabweisend. Wird an Stelle des Diphenylsiloxans ein Phenyläthylsiloxan auf die gleiche Weise verdampft, und werden die Dämpfe in einen anderen sauberen Glaskolben geleitet, so ist das Ergebnis wieder das gleiche, d. h. die innere Oberfläche des so behandelten Kolbens ist wasserabweisend geworden.

Beispiel 4

Die wasserabweisenden Eigenschaften von organosubstituierten Siliconverbindungen werden, wenn sie auf Glasfasergarn aufgebracht werden, durch folgende Versuche demonstriert: Bei der Durchführung des Versuches wird das Garn über einen frei drehenden Stahldorn, der einen Durchmesser von $\frac{1}{8}$ Zoll, etwa 3,2 mm hat, mit einer Spannung von 0,277 kg gebogen. Wenn das Garn reißt, ist der Versuch beendet. Die Versuche werden zuerst unter Verwendung eines trockenen Garns durchgeführt und dann mit einem Garn, über das Wasser gegossen wird, während das Garn über den Dorn gebogen wird. Mit trockenen, unbehandelten Garnen werden 700 bis 1000 Biegungen erreicht. Ist hingegen das unbehandelte Garn naß, so bricht das Garn bereits nach 30 bis 40 Biegungen. Wird hingegen das Garn mit einer verdünnten Lösung von Phenyläthylsiloxan in Toluol behandelt, dann halten so behandelte trockene Fäden 2000 bis 3000 Biegungen und nasse Fäden 650 bis 1200 Biegungen bis zum Bruche aus. Wird das Garn mit Dimethylsiloxan behandelt, so halten die trockenen Fäden 1600 bis 1700 Biegungen und die nassen Fäden 600 bis 800 Biegungen aus.

Beispiel 5

Eine mit Fluorwasserstoffsäure vorbehandelte, mit destilliertem Wasser gespülte und getrocknete Glas-

platte wird mit einer 8%igen Lösung von Methyltriäthoxysilan in Benzol behandelt. Die so behandelte Platte wird dann einem Wasserstrahl ausgesetzt und sie scheint, wenn sie vom Wasserstrahl weggenommen wird, naß zu sein, obwohl das Wasser zuerst von der behandelten Oberfläche abgelaufen ist. Eine andere Glasplatte wird ähnlich behandelt, aber dann für 15 Minuten auf 220°C erhitzt, bevor sie dem Wasser ausgesetzt wird. Die so behandelte Oberfläche ist dann merklich wasserabstoßend.

Beispiel 6

Eine 8%ige Lösung von Dimethyldiäthoxysilan in Benzol wird auf die eine Hälfte einer Glasplatte aufgebracht, und diese Platte wird dann während 10 Minuten auf 220°C erwärmt. Der behandelte Teil der Glasplatte ist danach hydrophob, während der unbehandelte Teil hydrophil ist.

Beispiel 7

Ein Glasfaserband, das gereinigt und von der Appretur u. dgl. durch Waschen in einem ammoniakalischen Aceton und Wasser befreit ist, wird in einer 2%igen Lösung von Lauryltrichlorsilan in Xylol getaucht und an der Luft getrocknet. Das Band ist danach stark wasserabstoßend und kann nicht benetzt werden. Es ist weicher und glänzender und hat einen besseren Griff als vor der Entfernung der Appretur.

Beispiel 8

Ein Glasfaserband, das wie in Beispiel 7 von der Appretur befreit ist, wird in eine 25%ige Lösung von Dilauryldichlorsilan in Xylol getaucht und an der Luft getrocknet. Das Band ist daraufhin wasserabstoßend, weich und glänzend und hat einen besseren Griff.

Beispiel 9

Ein 0,16 g schwerer, zweisträhniger Glasfaden hat eine Bruchfestigkeit von 3,96 kg, im nassen Zustand von 1,26 kg. Behandelt man das Garn mit einer 0,5%igen Lösung von Diäthylchlorosilan in Benzol, so beträgt die Bruchfestigkeit in trockenem Zustand 3,92 kg und in nassem 3,01 kg, also mehr als doppelt so viel wie die Bruchfestigkeit des unbehandelten nassen Garns. Der elektrische Oberflächenwiderstand beträgt für das unbehandelte Garn 5 Megaohm pro Zoll, für das behandelte Garn 200 Megaohm. Widerstandsschwankungen, hervorgerufen durch Aufatmen auf das Versuchsobjekt werden nach der Behandlung merklich vermindert.

Beispiel 10

Eine Anzahl von Glasstäben wird durch Ätzen der Oberfläche mit Fluorwasserstoffsäure sorgsam vorbereitet, um von der Oberfläche Unebenheiten und Verunreinigungen zu beseitigen. Ein Teil der so vorbehandelten Stäbe wird in eine 1%ige Lösung von Octadecyltrichlorsilan in Benzol getaucht und dann 3 Minuten auf 110°C erhitzt. Alle Stäbe werden dann unter gleichen Versuchsbedingungen einem Abrieb unterworfen. Sodann wird die Zugfestigkeit der Stäbe

nach bekanntem Verfahren geprüft. Die durchschnittliche Zugfestigkeit der behandelten Stäbe ist zweimal so groß wie die der unbehandelten.

- Worauf die ungewöhnliche wasserabstoßende Wirkung der erfindungsgemäß mit Organosilanen behandelten Gegenstände beruht, kann nicht genau gesagt werden. Es ist zwar bekannt, daß hydrophile Oberflächen, wie z. B. Oberflächen von Glas oder anderen kieselhaltigen Materialien, normalerweise fest adsorbierten Feuchtigkeitsfilm besitzen. Es besteht die Möglichkeit, daß die hydrolysierbaren Organosilane durch die Oberflächenfeuchtigkeit hydrolysiert werden und die entsprechenden Silicone oder Siloxane bilden, warum aber die Hydrolyseprodukte oder die polymeren Hydrolyseprodukte von sich aus so stark an die hydrophilen Oberflächen adsorbiert werden, und warum diese Organosiliconverbindungen im allgemeinen solche Oberflächen wasserabstoßend machen, ist bisher noch nicht geklärt.
- Wie bereits ausgeführt wurde, kann das erfindungsgemäße Verfahren auf kieselhaltige Materialien, wie Glas, Glimmer, Asbest, Alsilum usw., angewandt werden. Das Verfahren kann aber auch auf nicht-kieselhaltige Materialien einschließlich Textilien, wie Baumwolle, Seide, Kunstseide, Wolle, Hanf, Flachs u. dgl., Anwendung finden; sowie auf organisches Material, wie Papier, Holz, Cellophan, regenerierte Cellulose, Celluloseester und -äther, Vinylpolymere, Polyamide usw.; auf plastische Materialien natürlicher oder synthetischer Art, Gewebe und daraus gefertigte Produkte. Erfindungsgemäß wird das Verfahren mit Vorteil zur Behandlung von Glasfäden während des Herstellungsvorganges angewandt, um diese vor dem schädlichen Einfluß der Feuchtigkeit zu schützen und um ihnen eine bessere Biegefestigkeit in der Nässe, einen hohen Abrieb und größeren elektrischen Oberflächenwiderstand zu verleihen. Vorteilhaft wird daher das Verfahren bei der Herstellung von elektrischem Isoliermaterial, das feuchten Bedingungen ausgesetzt ist, verwandt.
- Wie bereits oben ausgeführt, haben Überzüge, wenn der Überschuß an Organosilanen durch Lösungsmittel abgewaschen worden ist, nur noch molekulare Dicke. Für Sonderfälle erscheint es aber wünschenswert, den Überschuß an Organosilanverbindungen nicht abzuwaschen, um die behandelten Gegenstände mit einer Überzugsschicht, die dicker ist als etliche molekulare Stärken, zu versehen. Diese Schicht dient dann noch zusätzlich anderen Zwecken als nur dazu, den behandelten Gegenstand wasserabstoßend zu machen. Beispielsweise kann bei der kontinuierlichen Herstellung von Glasfasern oder -geweben die Organo-

siliconverbindung unmittelbar während des Herstellungsganges auf die Faser aufgetragen werden, bevor diese Fasern zu Garnen gezwirnt werden. Die Organosiliconverbindungen verleihen in diesem Falle den Fasern nicht nur eine wasserabweisende Eigenschaft, sondern geben auch dem gezwirnten Faden eine größere Abriebfestigkeit und erleichtern das Zwirnen, das Aufspulen des Garns im Verlauf der weiteren Verarbeitung.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch noch neben dem wasserabweisenden Überzug bei Glaslagerschalen angewandt werden, um diesen selbstschmierende Eigenschaften zu verleihen. Weiterhin dient es zum Überziehen von Glasfäden, Kunstseide oder Wolle u. dgl. und bei der Herstellung von Reifen. Die hierfür verwendbaren Organosiliconverbindungen sind mit Gummi u. dgl. zusammen verträglich.

Werden für den Aufbau der hydrolysierbaren Organosilane Alkylradikale der Paraffinreihe verwendet, so werden die wasserabweisenden Eigenschaften der damit behandelten Oberflächen ausgeprägter, und zwar in dem Maße, wie die Größe des Radikals anwächst. Die behandelten Oberflächen erhalten einen wachsartigen oder salbenartigen Griff. Dies tritt besonders dann ein, wenn die Radikale mehr als 6 Kohlenstoffatome, wie z. B. bei Lauryl, Octadecyl usw., besitzen.

Einige der erfindungsgemäßen Organosiliconverbindungen sind etwas wasserlöslich. Die Oberflächen der damit behandelten Gegenstände werden aber trotzdem wasserabweisend. Dies ist besonders der Fall bei gewissen organosubstituierten Silanolen, wie z. B. bei dem Phenyläthylsilanol.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren, um kieselartige Gegenstände, z. B. Glas, Porzellan, Asbest, Quarz, Glimmer u. dgl., durch Behandlung mit wasserabweisenden Stoffen wasserabstoßend zu machen, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserabweisende Stoffe hydrolysierbare Organosilane oder deren Hydrolyse- oder polymerisierte Hydrolyseprodukte verwendet werden, und daß die Gegenstände nach der Behandlung auf Temperaturen unterhalb des Zersetzungspunktes der zur Behandlung dienenden Organosiliconverbindungen erhitzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Behandlung ein Dimethylpolysiloxan verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserabstoßend machenden Stoffe in flüssigem Zustand verwendet werden.